

## MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

## SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 950.894

## Perfectionnements à la fabrication d'alcools acétyléniques.

Société dite : THE DISTILLERS COMPANY LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 13 juin 1947, à 14<sup>h</sup> 29<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 4 avril 1949. — Publié le 10 octobre 1949.

(2 demandes de brevets déposées en Grande-Bretagne les 23 octobre 1944 et 11 octobre 1945, aux noms de la Société dite : THE DISTILLERS Company Limited et MM. Eugen Gottfried GALITZENSTEIN et Cyril Woolf, — Déclaration du déposant.)

L'invention a pour objets des perfectionnements à la fabrication d'alcools acétyléniques.

On sait déjà que les alcools acétyléniques peuvent être préparés en faisant réagir l'acétylène avec les cétones en présence d'agents de condensation tels que les alcoolates de métaux alcalins comme l'éthylate de sodium (brevet allemand n° 291.185 du 24 mars 1914 et les sels de métaux alcalins des mono alcoyl éthers des mono ou poly-alcoylène-glycols (brevet américain n° 2.161.191 du 16 mars 1937), ces alcoolates de métaux alcalins étant dérivés d'alcools qui sont complètement solubles dans l'eau en toutes proportions.

Suivant la présente invention, le procédé de fabrication d'alcools acétyléniques, comprend la réaction de l'acétylène avec une cétone dans des conditions de siccité à peu près complète en présence d'un alcoolate de métal alcalin d'un alcool primaire ou secondaire saturé contenant seulement un atome d'oxygène par molécule et qui ne soit pas soluble dans l'eau en toutes proportions à la température ambiante. De préférence ledit alcool est un alcool dont la solubilité dans l'eau est inférieure à 15 % en poids à la

température ambiante, et de tels alcools seront dans la suite dénommée « alcools peu solubles dans l'eau », comme exemples de tels alcools, on peut citer l'alcool butylique secondaire, point d'ébullition 99,5° C solubilisé dans l'eau 12,5 % en poids, l'alcool isoamylique, point d'ébullition 130° C, solubilité dans l'eau 2,85 % en poids, le cyclohexanol, point d'ébullition 161° C, solubilité dans l'eau 6,0 % en poids et alcool n-butylique, point d'ébullition 117,7° C, solubilité dans l'eau 7,7 % en poids.

L'utilisation d'alcoolates de métaux alcalins de ces alcools peu solubles dans l'eau comme agents de condensation est avantageuse car ils sont facilement préparés par réaction directe entre l'hydroxyde alcalin et l'alcool choisi, comme il est décrit par exemple dans le brevet anglais n° 304.585 du 5 novembre 1928 et en raison de ce que l'hydroxyde alcalin comme l'alcool peu soluble dans l'eau sont convenablement récupérables pour réutilisation.

En outre, il a été trouvé par la demanderesse que l'utilisation des alcools peu solubles dans l'eau est particulièrement avantageuse car ils permettent la récupération presque quantitative, par extraction des

alcools acétyléniques à partir de leurs solutions dans les solutions d'hydroxydes alcalins. Comme exemple de l'efficacité de cette classe de solvants, le 3-méthyl-butylène-1 ol. 3 se sépare lui-même entre des volumes égaux d'alcool amylique commercial, et une solution de potasse dans l'eau à 25 % en poids, dans le rapport de 4, 2 à 1.

L'alcoolate de potassium comme celui de sodium des alcools peu solubles dans l'eau, peut être utilisé comme agent de condensation, mais il est préférable d'employer les alcoolates de potassium qui sont des agents de condensation très puissants, menant à bien la réaction entre l'acétylène et les cétones en un temps très court avec une conversion excellente de la cétone en alcool acétylénique correspondant. Dans la plupart des cas l'alcool convenable pour l'utilisation technique est l'alcool amylique du commerce obtenu par une méthode de fermentation et consistant principalement en un mélange (point d'ébullition 129°-131° C) de 2-éthylbutanol 1 et de 3-méthylbutanol 1. Le choix de l'alcool particulier pour l'utilisation à la préparation de l'agent de condensation est déterminé par la différence de points d'ébullition entre l'alcool acétylénique que l'on se propose de fabriquer et l'alcool de l'alcoolate alcalin, de manière que les mélanges des deux puissent être séparés facilement par distillation fractionnée. Par exemple, l'alcool amylique du commerce (point d'ébullition 129-131° C) est convenable pour son utilisation dans la préparation du diméthyl-éthynylecarbinol (point d'ébullition 104° C), et le cyclohexanol (point d'ébullition 161° C) convient pour la préparation de l'éthyl méthyl-éthynyl carbinol (point d'ébullition 120° C). L'invention rend donc possible un large choix d'agents de condensation pour la préparation d'un grand nombre d'alcools acétyléniques qui doivent être isolés facilement après la réaction.

Il est préférable de libérer les agents de condensation de tout excès d'alcool car la demanderesse a trouvé que la présence d'un tel alcool abaisse la réactivité des agents de condensation. L'élimination de l'alcool en excès dans les alcoolates alcalins est réalisée par chauffage — (de préférence sous vide) — en présence d'un liquide organique inerte

qui a un point d'ébullition à pression atmosphérique d'au moins 50° C plus élevé que celui de l'alcool utilisé dans la préparation de l'alcoolate de métal alcalin. Les liquides inertes à point d'ébullition élevé qui peuvent être employés doivent être soit des monosolvants pour l'alcoolate de métal alcalin, tels que le cymène, le n-butylal, la diéthylaniline ou le di-iso-propyl-benzène soit autrement, être des solvants pour l'alcoolate métallique alcalin, tels que les dialcoyléthers de l'éthylène glycol et des polyalcoylène-glycols.

Le procédé suivant l'invention, utilisant l'alcoolate de potassium, peut être mis en œuvre d'une manière cyclique à peu près comme suit :

1° Une solution aqueuse de potasse est transformée en alcoolate de potassium, en la chauffant avec un mélange contenant un excès d'alcool peu soluble dans l'eau et un liquide organique inerte à point d'ébullition élevé. L'eau, y compris l'eau produite pendant la réaction, est éliminée à l'état d'azéotrope avec une partie de l'excès d'alcool peu soluble dans l'eau, et l'alcoolate de potassium, en mélange avec le reste de l'alcool en excès et le liquide organique inerte à point d'ébullition élevé, est obtenu. L'excès d'alcool dans ce mélange est ensuite éliminé par distillation à pression normale, ou de préférence à pression réduite.

2° On fait passer l'acétylène dans la solution presque anhydre, ou dans la suspension de l'alcoolate de potassium dans le liquide inerte à point d'ébullition élevée, obtenue comme dans le paragraphe ci-dessus, en maintenant une température de —15° C à +10° C, à laquelle se produit l'acétylure de potassium. La cétone est ajoutée ensuite au mélange de réaction tandis que le passage d'acétylène continue, et l'alcoolate de potassium de l'alcool acétylénique correspondant est obtenu.

Il a été reconnu qu'en ce qui concerne l'acétylure résultant de la réaction réversible, entre l'alcoolate de métal alcalin et l'acétylène, sa production est gênée par la présence d'un excès de l'alcool choisi peu soluble dans l'eau, tandis que dans la réaction de condensation, un excès d'acétylène est avantageux.

3° L'alcool acétylénique pur est libéré

par addition d'eau au produit résultant de l'opération décrite dans le paragraphe précédent et deux phases sont formées ainsi, des-  
 5 potasse est récupérée à l'état de solution aqueuse et est utilisée à la préparation d'un bain ultérieur d'alcoolate de potassium en utilisant l'alcool peu soluble dans l'eau récupéré et le liquide organique inerte à point  
 10 d'ébullition élevé récupéré pendant l'isolement de l'alcool acétylénique, et ainsi le cycle d'opérations peut être de nouveau mis en route.

Les exemples suivant illustrent la manière  
 15 suivant laquelle l'invention peut être mise en œuvre, les pourcentages sont calculés en poids sauf indication contraire.

*Exemple 1.* — Pendant une période de quatre heures, 2,57 kilos d'une solution  
 20 aqueuse de potasse à 42,5 % ont été introduits dans le haut d'une colonne de fractionnement en acier doux relié à une cuve contenant un mélange de 8 litres d'alcool amylique commercial et 9 litres de l'éther éthyl-  
 25 butylique du diéthylène-glycol bouillant à reflux sous une pression de 60 mm de mercure. Pendant son passage à travers la colonne l'hydroxyde de potassium était converti en amylate de potassium par réaction  
 30 avec l'alcool amylique, l'eau étant éliminée par le haut de la colonne à l'état d'azéotrope avec l'alcool amylique. Quand il ne se dégageait plus d'eau, le contenu de la cuve fut refroidi; et tout l'excès d'alcool amylique  
 35 fut distillé sous une pression de 30 mm de mercure, la température de la cuve s'élevant à peu près à 140° C. Dix litres de la solution résultante d'amylate de potassium dans l'éther éthyl-butylique du diéthylène-glycol,  
 40 contenant 15,7 molécules-gramme d'amylate de potassium, ont été envoyés dans une cuve à agitation en acier doux et maintenus à 0° C pendant les opérations suivantes. On a introduit de l'acétylène dans la solution  
 45 pendant une période de 1 h. 3/4, et 180 litres de gaz se dissolvent avant que la vitesse d'absorption commence à baisser. Pendant les 3 h. 1/2 suivantes, on a ajouté 858 gr. d'acétone tandis que le passage d'acétylène  
 50 continue avant que cesse l'absorption, environ 302 litres d'acétylène passant en solution.  
 Quand la réaction fut complète, on ajouta

lentement au produit de la réaction 1,76 litres d'eau, 34 litres d'acétylène étant ainsi  
 55 dégagés et récupérés. Après que l'hydrolyse de l'alcoolate de potassium de l'alcool acétylénique se fut produite, la séparation en couches se produisit et la couche huileuse après séparation de la couche aqueuse d'hydroxyde de potassium fut ensuite lavée avec deux  
 60 quantités successives d'eau de 350 cc chacune pour récupérer la potasse résiduelle. Les solutions aqueuses furent réunies et agitées cinq fois avec des portions de 500 cc d'alcool amylique pour extraire l'alcool acétylénique  
 65 contenu dans la solution aqueuse de potasse. Les diverses extractions d'alcool amylique et la couche huileuse principale ont été mélangées et neutralisées avec de l'acide sulfurique dilué. Le mélange d'alcool amylique et  
 70 d'alcool acétylénique contenait 2 % de l'hydroxyde de potassium présent à l'origine à l'état d'amylate de potassium et celui-ci fut détruit, les 98 % de l'hydroxyde de potassium restant, étant récupérés sous forme des  
 75 solutions aqueuses réunies.

Le mélange de l'huile neutralisée et de l'alcool amylique contenant 10 % en volume de benzène additionné a été chauffé doucement tandis qu'on faisait dégager et récupérer  
 80 92 litres d'acétylène dissous, et l'eau était ensuite éliminée par distillation en azéotrope avec le benzène. Après la distillation du benzène, l'alcool acétylénique, le 3-méthyl butylène 1 ol. 3 a été recueilli entre  
 85 102 et 105° C. Des fractions intermédiaires contenant des mélanges d'alcool acétylénique avec du benzène ou de l'alcool amylique ont été fractionnés ensuite et un rendement total de 1.144 g de 3 méthyl butylène-1 ol. 3  
 90 a été obtenu, constituant un rendement de 92 % basé sur l'acétone utilisée. Le résidu d'alcool amylique et d'éther éthyl-butylique du diéthylène glycol restant dans la cuve de la colonne après distillation de l'alcool acétylénique fut utilisé, sans traitement ultérieur,  
 95 conjointement avec la solution de potasse récupérée, pour préparer un nouveau bain de réactif amylate de potassium comme décrit plus haut et le cycle d'opérations a été  
 100 poursuivi. En tout, six opérations ont été accomplies successivement, les constituants de l'agent de condensation étant récupérés chaque fois. Dans la dernière opération,

l'agent de condensation ne présentait aucun signe de diminution de son activité.

*Exemple 2.* — Une suspension d'amylate de potassium dans la diéthyl-aniline a été  
5 préparée d'une manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1. L'agent de condensation, contenant 1, 2 molécules-gramme d'amylate de potassium dans 750 cc de diéthyl-aniline, était maintenu à 0° C et fut saturé d'acétylène. L'acétone (54,3 g) a été  
10 ensuite introduite sous forme de vapeur en mélange avec l'acétylène pendant une période de deux heures, 29 litres d'acétylène se dissolvant en tout. Le produit a été hydro-  
15 lysé par l'eau et travaillé comme il est indiqué dans l'exemple 1. Un rendement de 94 % de 3-méthyl-butylène-1 ol. 3, basé sur l'acétone utilisé a été obtenu.

En plus de l'acétone, la méthyl éthylcétone, la méthyl-propylcétone, la diéthylcétone, la méthylamylcétone, la diisopropylcétone et la cyclohexanone ont été mises en réaction avec l'acétylène, pour former les alcools acétyléniques, par des procédés qui  
20 sont en substance les mêmes que ceux décrits dans les exemples précédents, dans lesquels on utilise des alcools primaires ou secondaires peu solubles dans l'eau tels que l'alcool butylique normal ou secondaire.

Des détails sur le mode opératoire ont été décrits dans les exemples 1 et 2 qui sont relatifs à la préparation du 3-méthylbutylène-1-ol. 3, mais on peut observer que des modifications dans le procédé décrit sont possi-  
25 bles. Par exemple, les alcoolates de métal alcalin peuvent être préparés d'une manière continue par alimentation en solution aqueuse d'hydroxyde alcalin et en alcool peu soluble dans l'eau, en haut d'une colonne de fractionnement éliminant l'eau en azéotrope,  
30 et fournissant en continu la solution d'alcoolate de métal alcalin dans un excès d'alcool par le bas de la colonne. Ensuite, l'agent de condensation peut être libéré de l'excès d'alcool de manière continue en alimentant le haut d'une colonne de fractionnement avec la solution de l'alcoolate de  
35 métal alcalin dans l'excès d'alcool ainsi qu'avec le solvant inerte à point d'ébullition élevé, en distillant l'excès d'alcool, et en soutirant continuellement par le bas de la colonne la solution résultante d'alcoolate de

métal alcalin dans le solvant inerte à point d'ébullition élevé. Comme exemple d'une  
55 autre modification du procédé la solution d'alcool acétylénique dans la lessive d'hydroxyde alcalin peut être extraite à contre-courant avec un solvant convenable dans une tour de lavage et par cette méthode on obtient une solution plus concentrée en al-  
60 cool acétylénique.

#### RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'alcools acétyléniques caracté-  
risé par les points suivants considérés isolé-  
65 ment ou en combinaison :

1° Le procédé comprend la réaction de l'acétylène avec une cétone dans des conditions de siccité presque complète en présence d'un alcoolate de métal alcalin d'un alcool  
70 saturé primaire ou secondaire contenant seulement un atome d'oxygène dans la molécule et qui n'est pas soluble en toutes proportions dans l'eau à la température ambiante;

2° Ledit alcool saturé est un alcool peu  
75 soluble dans l'eau (solubilité inférieure à 15 % en poids à la température ambiante;

3° La réaction est effectuée à une température comprise entre —15° C et +10° C;

4° La réaction est mise en œuvre en pré-  
80 sence d'un liquide organique inerte ayant, à la pression atmosphérique, un point d'ébullition d'au moins 50° C plus élevé que le point d'ébullition dudit alcool saturé;

5° Ledit liquide organique inerte est un  
85 solvant pour ledit alcoolate de métal alcalin;

6° L'alcool saturé non combiné est presque complètement éliminé dudit alcoolate ayant l'addition de la cétone à celui-ci pour former le mélange initial de réaction;

7° L'alcool acétylénique est récupéré à  
90 partir du mélange réactionnel d'abord par une addition d'eau en quantité suffisante pour assurer la décomposition de l'alcoolate métallique alcalin de l'alcool acétylénique et  
95 ensuite extraction dudit alcool acétylénique au moyen d'un alcool peu soluble dans l'eau (solubilité inférieure à 15 % en poids à la température ambiante);

8° On emploie un alcoolate de potassium  
100 dudit alcool saturé;

9° L'hydroxyde de métal alcalin est récupéré du mélange réactionnel et est utilisé,

sous forme de sa solution aqueuse, à la formation d'une quantité nouvelle dudit alcoolate par réaction avec l'alcool saturé récupéré du mélange de réaction;

5 10° Le procédé cyclique pour la fabrication des alcools acétyléniques comprend un cycle consistant en une première phase d'alimentation en acétylène d'une dispersion presque anhydre d'un alcoolate de métal

10 alcalin, d'un alcool saturé primaire ou secondaire contenant seulement un atome d'oxygène dans la molécule et qui n'est pas soluble en toutes proportions à la température ambiante dans un diluant organique inerte,

15 la température étant maintenue entre  $-15^{\circ}\text{C}$  et  $10^{\circ}\text{C}$ , une seconde phase comprenant l'addition d'une cétone au mélange réactionnel résultant dudit premier stade, et une alimentation en acétylène dudit mélange

20 réactionnel contenant la cétone, la température étant maintenue entre  $-15^{\circ}\text{C}$  et  $10^{\circ}\text{C}$ , une troisième phase de récupération de l'alcool acétylénique du mélange réactionnel par addition d'eau et extraction, et

une quatrième phase de régénération dudit alcoolate de métal alcalin par réaction dudit alcool saturé avec la solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin récupérée pendant la troisième phase et la déshydratation de celui-ci; 25 30

11° La quatrième phase du procédé spécifié en 10° comprend le stade de réaction de la solution d'hydroxyde de métal alcalin récupérée avec un excès dudit alcool saturé, comprenant l'alcool saturé récupéré, en présence dudit diluant organique inerte et la distillation du mélange de réaction pour éliminer l'eau et l'alcool saturé non combiné de ce mélange; 35 40

12° Ledit liquide organique inerte a un point d'ébullition à la pression atmosphérique au moins  $50^{\circ}\text{C}$  plus élevé que le point d'ébullition dudit alcool saturé.

Société dite :

THE DISTILLERS COMPANY LIMITED.

Par association

G. BEAU DE LOMÉNIE et André ARMENGAUD.

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15°).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**